株式会社 島津理化　　100-842

フッ化物イオン選択電極（ISE）

Fluoride Ion Selective Electrode

CI-6728

ご使用に際しての安全上の注意事項

●この取扱説明書をよく読んで正しくご使用ください。
●いつでも取扱説明書が使用できるように大切に保管してください。
●当社では誤った使い方をしたときに生じる危険や損害の程度を，次のように規定しています。

⚠ 注 意	誤った取り扱いをすると，人が傷害を負ったり，物的損害の発生が想定される内容を示します。
注　記	機器を正しく使用していただくための情報を示しています。

絵表示の意味

	この絵表示は，禁止事項を示しています。 この絵表示の近くに，具体的な禁止内容を表記しています。

安全上の注意

⚠ 注　　意

	電極本体の樹脂や，検出子と電極の接着を侵す有機化合物を含むサンプルや疎水性のサンプルは，測定しないでください。また，極性の高い溶媒を含むサンプルも，ゆっくりと電極を侵し，寿命が短くなるので測定しないでください。

１． はじめに

この度は,『フッ化物イオン選択電極 CI-6728』をお買い上げいただきまことにありがとうございます。

フッ化物イオン選択電極は，フッ化物イオンのみが移動できるフッ化ランタンの単結晶膜を使用しています。薄膜がフッ化物イオンを含んだ溶液と接触すると，溶液中のイオン濃度に応じて電極の電位差が発生します。フッ化物イオン選択電極を，別途用意した ISE/ORP アンプとインターフェイスに接続してこの電極電位を測定すれば，あらかじめ作成した検量線からイオン濃度を算出することができます。

２． 製品構成

① フッ化物イオン選択電極 ....1 本
② 充填溶液ボトル..1 本
③ 充填用ピペット..1 本
④ 研磨紙 ....1 枚
⑤ 取扱説明書（本書）...1 部

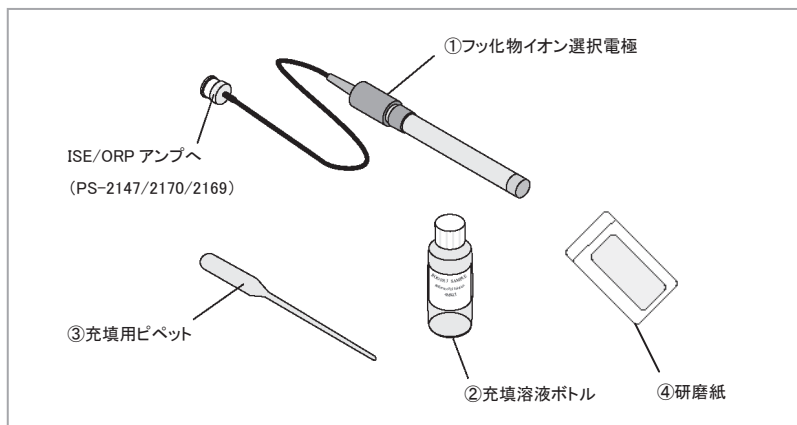



図１ 製品構成

本製品での測定に別途必要なセンサ（ISE/ORP アンプとして機能する下記いずれか）
・100-819 pH/温度センサ PS-2147
・100-730 マルチ化学センサ PS-2170
・100-733 マルチ水質センサ PS-2169

３． 電極仕様

測定可能濃度範囲	1 × 10^{-6}M 〜 飽和状態
pH 範囲	1.0×10^{-6}M において 5 〜 7 1.0×10^{-1}M において 5 〜 11
温度範囲	0〜80℃
抵抗	150 〜 200kΩ
再現性	±2%
本体寸法	φ12mm×110mm
ケーブル長さ	1m

４． 測定理論

測定した電極電位と溶液中のイオン活量との関係は，ネルンストの式で表されます。

$$E = E_0 + S \log X$$

ここで,

E ＝ 測定した電極電位

E_0＝ 基準電位（定数）

S ＝ 比例係数（検量線の傾き）

X ＝ 溶液中イオン活量

全イオン濃度 C_t は, 自由イオン C_f と, 錯体化または結合したイオン C_b の総和であり, 電極はこの自由イオンのみに応答することができます。自由イオンの濃度は次のように表されます。

$$C_f = C_t - C_b$$

活量 X と自由イオン濃度 C_f の関係は，活量係数 γ によって次のように示されます。

$$X = \gamma C_f$$

この活量係数 γ は全イオン強度 I によって変化し，この I は以下のように定義されます。

$$I = \frac{1}{2} \Sigma C_X Z_X^2$$

ここで,

C_x ＝ イオン X の濃度

Z_x ＝ イオン X の電荷

Σ ＝ 溶液中のあらゆるタイプのイオンの総和

測定対象以外のイオンの中に，イオン強度が一定で，多種に比べて圧倒的に大きいものがある場合，全イオン強度はほぼそのイオンの強度によって決まり，一定となります。（測定対象イオンの強度には依存しません。）

このとき，活量係数γも一定となりますので，ネルンストの式は以下のように変形できます。

$$E = E_0 + S\log X$$

$$= E_0 + S\log \gamma C_f$$

$$= E_0 + S\log \gamma + S\log C_f$$

ここで$E_0 + S\log\gamma$を新たに定数E_0とすれば，以下の式が成り立ちます。

$$E = E_0 + S\log C_f$$

５．実験の準備

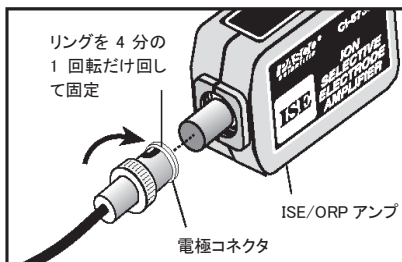
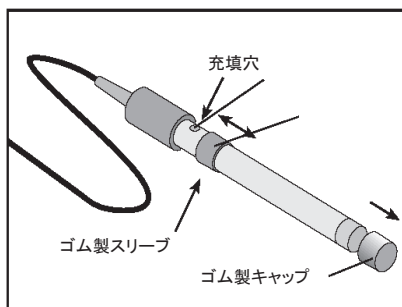
5.1 電極

図２ 電極の準備

1） フッ化物イオン選択電極の先端部を覆っているゴム製キャップを取り外します。

2） スリーブをずらし，ピペットを用いて充填溶液を充填穴に入れます。

3） フッ化物イオン選択電極をISE/ORPアンプに接続します。

4） ISE/ORPアンプをインターフェイスに接続します。

5.2 各種溶液

溶 液 名	溶 媒	溶 質
全イオン強度調整剤 （TISAB1）	蒸留水 400mL	・氷酢酸（17M） 23mL ・塩化ナトリウム 23.2g ・CDTA 1.6g ・水酸化ナトリウム 15g ＊ 調製の最後に 5M の NaOH を用いて，pH 値が 5.25 程度になるように調整してください。
フッ化物標準液 0.1M NaF	蒸留水 1000mL	・フッ化ナトリウム 4.2g

その他（必要に応じて用意）

溶 液 名	溶 媒	溶 質
全イオン強度調整剤 （TISAB2） イオン濃度 2×10^{-5}M（0.4ppm）以下のフッ化物を含んだ溶液を測定する場合	蒸留水 400mL	・氷酢酸（17M） 5.7mL ・塩化ナトリウム 5.5g ＊ 調製の最後に 5M の NaOH を用いて，pH 値が 5.25 程度になるように調整してください。
全イオン強度調整剤 （TISAB3） 高濃度のアルミニウムや鉄を含む溶液を測定する場合	蒸留水 400mL	・塩酸（36～38%） 33.6mL ・TRIS 96.8g ・酒石酸ナトリウム二水和物 92.0g

６． 電極の校正

6.1 校正液の測定

1） 標準液から低濃度（$C_L=10^{-4}$M）の校正液 50mL を希釈して用意し，同量の TISAB と共にビーカーに入れ，マグネチックスターラで撹拌します。

2） 電極を校正液に浸し，ISE 電圧（電極電位）表示が安定したら，その値（E_L）を記録します。

3） 標準液から高濃度（$C_H=10^{-3}$M）の校正液 50mL を希釈して用意し，同量の TISAB と共にビーカーに入れ，マグネチックスターラで撹拌します。

4） 電極を校正液に浸し，ISE 電圧表示が安定したら，その値（E_H）を記録します。

6.2 検量線の傾きと基準電位の計算

低濃度校正液と高濃度校正液の濃度と電圧の関係は，以下のように表すことができます。

$$E_L = E_o + S\log C_L$$

$$E_H = E_o + S\log C_H$$

ここで E_0 は基準電位を示します。

比例係数 S（=検量線の傾き）は以下のように表すことができます。

$$E_H - E_L = S\log\left(\frac{C_H}{C_L}\right)$$

$$\therefore \text{ 傾き } S = \frac{E_H - E_L}{\log\left(\frac{C_H}{C_L}\right)}$$

求めた傾きから，基準電位 E_0 を求めることができます。

$$E_o = E_L - S\log C_L$$

この測定から得られる代表的な検量線を以下に示します。

図３ フッ化物電極の代表的な検量線

<table>
<tr><td>注　記</td><td>検量線が直線となる領域内であれば，上記で求めた傾き S と基準電位 E_0 そして測定電圧 E から，計算によりサンプル溶液の濃度 C を求めることができます。したがって，片対数グラフ用紙を用いた検量線の作成は必ずしも必要はありません。

$$イオン濃度\ C = 10^{\left(\frac{E-E_0}{S}\right)}$$

また，この計算式は SPARK PS-2008A などのデータロガーにあらかじめ入力することにより，自動的にイオン濃度が算出されるファイルを作成することができます。詳しい入力方法はデータロガーの取扱説明書をご覧ください。</td></tr>
</table>

７．サンプル溶液の測定

1） 測定するサンプル溶液 50mL を用意し，同量の TISAB と共にビーカーに入れ，マグネチックスターラで撹拌します。

2） 電極を校正液に浸し，ISE 電圧表示が安定したら，その値（E ）を記録します。

3） イオン濃度 C を計算により求めるか，データロガー上に計算値を表示します。

<table>
<tr><td>注　記</td><td><u>測定におけるヒント</u>

・ 精密に測定するためには，すべてのサンプルと校正液を同じ温度にする必要があります。温度に 1℃の差があると，おおよそ 2%の測定誤差が出ます。

・ 正確な測定を行うためには，丁寧に攪拌し続けることが必要です。マグネチックスターラには，溶液温度を変化させるほどの熱が発生することがあります。この影響を和らげるために，薄い発泡スチロールのような断熱材を 1 枚，マグネチックスターラとビーカーの間に入れます。

・ 測定後は電極を蒸留水ですすぎ，拭いて乾燥させます。拭き取りには，拭き取り用のタオル等のきれいな紙や布を使用して薄膜の汚染を防ぎます。

・ イオン強度の高いサンプルを測定するときは，サンプル溶液にイオン組成が似た（濃度が既知の）標準液を作って検量線を引き直してから測定してください。

・ 電極を校正液やサンプル溶液に浸した後，薄膜に気泡が付着していないことを必ず確認してください。</td></tr>
</table>

８． 電極の特性

8.1 再現性

電極の校正を 1 時間ごとに行えば，電極の測定値の再現性は±2%程度に収まります。気温の変動，ドリフト，ノイズなどの要因により，再現性には限界があります。電極の動作範囲内では再現性は濃度に依存しません。

8.2 干渉

水酸化物イオン OH^-は測定に干渉を及ぼすイオンです。サンプルの塩基性を強める陰イオン CO_3^-や PO_4^{3-}があると，水酸化物イオン OH^-による干渉が強くなることが予想されますが，通常は電極の動作に干渉を与えるほどの影響はありません。

フッ素と同様の性質を持つ陰イオン Cl^-，Br^-，I^-，SO_4^{2-}，HCO_3^-，NO_3^-，酢酸イオンなどが電極の動作に干渉を与えることはありません。ほとんどの陽イオンも，電極に対するフッ化物イオンの反応を干渉することはありません。

8.3 錯体による影響

水素イオンは，他の多価の陽イオン，アルミニウム，シリコン，鉄（Ⅲ）と同様に，フッ化物イオンと結合して錯体となります。錯体化する割合は，溶液の全イオン強度，（溶液の）pH，フッ素濃度，錯化剤の濃度に依存します。TISAB1 と TISAB2 では，1ppm のフッ化物溶液中において，約 5ppm のアルミニウムまたは鉄との錯体を生成します。

より高濃度のアルミニウムおよび鉄を含む溶液を測定するには，TISAB3 を使用することで，錯体による影響を少なくすることができます。しかしながら，錯体の生成を完全に抑えることはできないため，測定誤差が生じます。

8.4 温度の影響

電極の電位は温度変化の影響を受けるため，サンプルと校正液の温度差は互いに±1℃以下にする必要があります。電極の基準電位やネルンストの式中の“S”で示される検量線の傾きは温度によって変化します。

検量線の傾きに関する温度と理論値

温度［℃］	S
0	54.20
10	56.18
20	58.16
25	59.16
30	60.15
40	62.13
50	64.11

8.5 電極の応答

電極電位の安定した読み取り値の 99%に達するまでに要する時間，すなわち電極応答時間は高濃度溶液での 1 分以下から検出限界近くでの数分まで様々です。

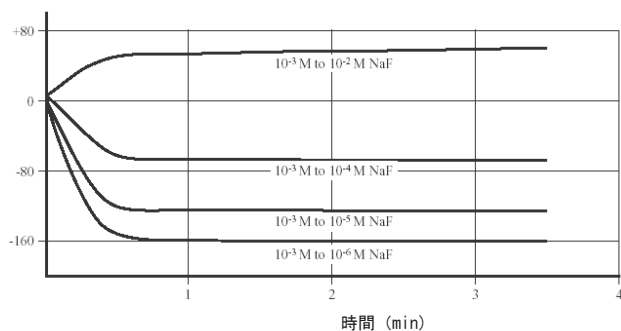



図４ NaF⁻における電極の代表的な応答時間

8.6 ｐＨの影響

pH5 以下の酸性溶液中で，水素イオンは溶液中の一部のフッ素と錯体化して，難溶解性の酸 HF およびイオン HF_2^-になります。酸性溶液中での自由フッ化物イオンの割合を図に示します。

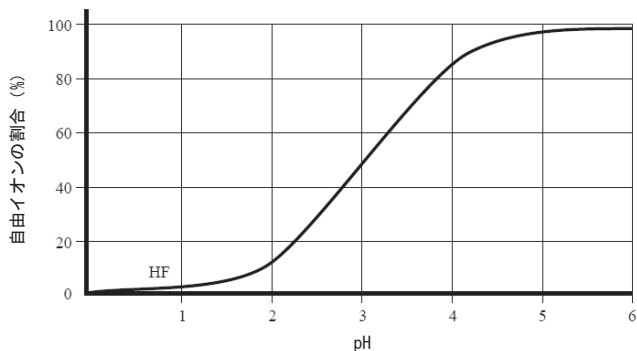



図５ 酸性溶液中での自由フッ化物イオンの割合

水酸化物イオンの濃度がフッ化物イオンの 1/10 よりも大きくなると，水酸化物イオンによる干渉が現れます。pH7 以下の領域では, 水酸化物イオンによる干渉は現れません。pH が高くなるに従い，水酸化物の干渉が大きくなります。pH10 では，水酸化物イオンの濃度は 1×10^{-4}M になります。このとき，フッ化物イオンの濃度が 1×10^{-2}M では測定誤差は現れませんが，1×10^{-4}M では 10%程度の誤差が生じます。フッ化物イオンの濃度が 1×10^{-5}M のときは，pH10 以上では測定誤差が極めて大きくなります。

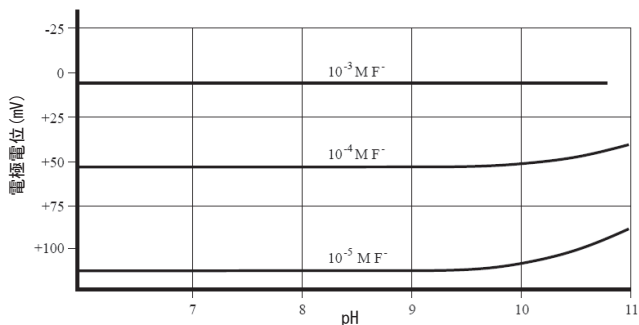



図６ アルカリ溶液中での電極反応

8.7 電極の寿命

電極の寿命は，通常の実験での使用で約 6 ヶ月です。長時間の連続測定を行うと，稼動寿命が短くなり 2，3 ヶ月になることもあります。応答時間が長くなり，校正が困難になるほど検量線の傾きが小さくなった場合は，電極の交換が必要になります。

９．保守・管理

9.1 電極の保管

フッ化物電極はTISABを加えた10^{-2}Mのフッ化物溶液に入れて短期間保管することができます。2週間を越える長期保管の場合は，検出部を蒸留水ですすぎ乾燥させ，電極といっしょに出荷される保護キャップを被せます。もし，詰め替え用の充填溶液があれば，電極から使用済みの充填溶液を抜き，充填穴にゴム製スリーブを取り付けて保管します。

⚠ 注　意	
	電極を蒸留水に入れ保管することは絶対に避けてください

9.2 薄膜の研磨

電位読み値のドリフトや電極の傾きの減少が起きたときには，電極薄膜の研磨が必要になります。

1）研磨紙を使う場合，約3cm角に切り取り表面を上にして実験台の上に置きます。
2）数滴の蒸留水もしくは脱イオン水を研磨紙の中央に落とします。
3）片手で研磨紙をしっかりと押さえ，電極薄膜を垂直に研磨紙に持っていきやさしく回転させながら数秒間研磨します。
4）電極表面を蒸留水もしくは脱イオン水ですすぎ，標準液に約5分間浸します。

製品安全データシート

製品名称	フッ化物イオン選択電極 充填溶液 Reference Fill Solution, 4M KCl & Saturated Ag^+
製品 No	100-842
製造者	Van London pHoenix Company 6103 Glenmont Dr. Houston, Texas 77081
輸入・販売者 緊急連絡先	株式会社 島津理化 京都事業所　技術課 604-8445　京都市中京区西ノ京徳大寺１番地 TEL;075-823-2815 FAX;075-823-2804
製品説明	イオン選択電極に充填し，電極電位を得るために使用する，付属溶液である。
組成および成分	CAS 7783-90-6　塩化銀　含有率 0.001% CAS 7447-40-7　塩化カリウム　含有率 30% CAS 7732-18-5　蒸留水　含有率 69.999%
物理的性質	沸点: 104°C 比重: 1.1 蒸気圧: N/A 凝固点: －4°C 蒸気密度: N/A pH: 5.5 ～ 8 溶解性: 可溶性 外観/臭い: 無色，無臭 引火点：引火しない 安定性：安定 混触危険物質：還元物，B，BaS，Na アセテート，Ti，S，トリクロロエチレン，チャコール 危険有害な分解生成物：窒素酸化物
暴露による影響	皮膚，傷口，目に付着した場合，刺激を引き起こすことがある。
注意事項	【安全対策】 取扱い後はよく手を洗うこと。この製品を使用する時に，飲食または喫煙をしないこと。粉じん，ヒューム，蒸気，スプレーを吸入しないこと。環境への放出を避けること。 【応急措置】 飲み込んだ場合，口をすすぐこと。気分が悪い時は，医師に連絡すること。眼に入った場合，水で数分間注意深く洗うこと。次に，コンタクトレンズを着用していて容易に外せる場合は外すこと。その後も洗浄を続けること。眼の刺激が続く場合は，医師の診断，手当てを受けること。気分が悪い時は，医師の診断，手当てを受けること。漏出物を回収すること。 【保管】 製品状態を維持するため，キャップを確実に閉め，室温にて保管すること。 【廃棄】 自治体の廃液処理基準に従うこと。
関連法規	化審法 分類：既存物質，官報公示整理番号：1-4 および 1-228